

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-299833

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H05K 3/46
B22F 1/02
H01B 1/00
H01B 5/14
H05K 1/09

(21)Application number : 2001-102072

(71)Applicant : HARIMA CHEM INC

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : GOTO HIDEYUKI
UEDA MASAYUKI
MATSUBA YORISHIGE
HATA NORIAKI

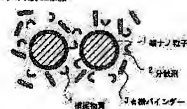
(54) MULTILAYERED WIRING BOARD AND ITS FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further make finer the circuit pattern of a multilayered wiring board, the vertical continuity hole sections (via holes) of a substrate, etc.

SOLUTION: The circuit pattern is formed by sintering nano-silver paste prepared by stably dispersing fine metallic particles which have a mean particle diameter of 1-100 nm, are composed of gold, silver, copper, etc., and are coated with a dispersant 2 (amine, alcohol, thiol, etc.), capable of coordinating with the metal element contained in the fine metallic particles in an organic solvent at a temperature of $\leq 250^{\circ}\text{C}$. In addition, conductive sections are formed on the inner peripheral surfaces of the via holes by filling up the via holes with the nano-silver paste and sintering the paste at a temperature of $\leq 250^{\circ}\text{C}$. Before printing (a), nano-sized silver particles 1 are stably dispersed (not aggregated) in the organic solvent by the coating action of the dispersant 2. At heating time (b), a trapping material 4 (an acid anhydride, etc.), entraps the dispersant 2. In the state (c), in addition, low-temperature sintered nano-sized silver particles are brought into contact with each other and connected to each other by the shrinking force of a resin.

(a) 印刷前(印刷前)



(b) 加熱時



(c) 低温度焼結時に樹脂収縮力により粒子同士が接続



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H05K 3/46		H05K 3/46	S 4E351
			C 4K018
			N 5E346
B22F 1/02		B22F 1/02	B 5G301
H01B 1/00		H01B 1/00	E 5G307
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-102072 (P 2001-102072)

(22) 出願日 平成13年3月30日(2001. 3. 30)

(71) 出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(72) 発明者

後藤 英之

茨城県つくば市東光台五丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(72) 発明者

上田 雅行

茨城県つくば市東光台五丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(74) 代理人

100097593

弁理士 田中 治幸

最終頁に続く

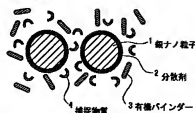
(54) 【発明の名称】 多層配線板およびその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 多層配線板の回路パターンや、基板の表裏方向の導通用孔部（ビアホール）などの一層の微細化を図ることを目的とする。

【解決手段】 平均粒径1~100nmの金、銀、銅などの金属微粒子の表面が、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な分散剤2（アミン、アルコール、チオールなど）で被覆され、有機溶媒中に安定に分散した銀ナノペーストなどを、250℃以下の温度で焼結して回路パターンを形成する。また、この銀ナノペーストなどをビアホールに充填して250℃以下の温度で焼結することにより、その内周面に導電部を形成する。(a)の印刷前の銀ナノ粒子1は、この被覆作用で有機溶媒中に安定分散している（凝集していない）。(b)の加熱時には、捕捉物質4（酸無水物など）がこの分散剤2を取り込む。(c)の状態では、低温焼結した銀ナノ粒子同士が樹脂の収縮力で接触し、導通している。

(a) 印刷前(加熱前)



(b) 加熱時



(c) 樹脂収縮および低温焼結状態



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が1～100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、250℃以下の温度で焼結することにより得られる回路パターンを、配線板表面部分に形成した、ことを特徴とする多層配線板。

【請求項2】 平均粒径が1～100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、250℃以下の温度で焼結することにより得られる導電部を、配線板表裏面間を結ぶ方向の導通用孔部に形成した、ことを特徴とする多層配線板。

【請求項3】 前記金属微粒子が、金、銀、銅、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム、鉄、錫、亜鉛、コバルト、ニッケル、クロム、チタン、タンタル、タングステン、インジウム、ケイ素の中の少なくとも1種類の金属の微粒子、または2種類以上の金属からなる合金の微粒子である、ことを特徴とする請求項1または2記載の多層配線板。

【請求項4】 平均粒径が1～100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、配線板表面部分に回路パターンを描画し、

配線板を250℃以下の温度で加熱することにより前記被覆層を除去して、この描画回路パターンの前記金属微粒子同士を焼結させる、ことを特徴とする多層配線板の形成方法。

【請求項5】 平均粒径が1～100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、配線板表裏面間を結ぶ方向の導通用孔部に充填し、

配線板を250℃以下の温度で加熱することにより前記被覆層を除去して、この導通用孔部の前記金属微粒子同士を焼結させる、ことを特徴とする多層配線板の形成方法。

【請求項6】 前記金属微粒子が、金、銀、銅、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム、鉄、錫、亜鉛、コバルト、ニッケル、クロム、チタン、タンタル、タングステン、インジウム、ケイ素の中の少なくとも1種類の金属の微粒子、または2種類以上の金属からなる合金の微粒子である、ことを特徴とする請求項4または5記載の多層配線板の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばアミン、アルコール、チオールなどの存在下、有機溶媒中に安定に

分散した金属微粒子からなる導電性ペーストを用いて、ビルドアップ配線板、プラスチック配線板、プリント配線板、セラミック配線板などの多層配線板に微細な回路パターンや、配線板表裏面間を結ぶ方向の微細な導通用孔部を形成することを対象にしている。

【0002】すなわち、例えば液体のように扱えるスクリーン方式の微小印刷や微小構造面への利用、さらには3次元実装領域などへ応用できる。

【0003】ここで回路パターンには配線パターンも含まれる。なお、以下の説明では、配線板表裏面間を結ぶ方向の任意の導通用孔部を示す意で「ビアホール」の用語を必要に応じて用いる。

【0004】近年、携帯電話やパソコンなどの各種電子機器の小型化、軽量化、高性能化、高速化、多機能化が進み、多層配線板の回路パターン、導通用孔部のより一層の微細化が要求されており、本発明はこのような要請に応えるものである。

【0005】

【従来の技術】従来、配線板に回路パターンを形成する方法としては、

- ・銅張り層板に所望の導体パターンのみを残してその他の部分をエッチング処理により取り除くサブトラクティブ法

- ・銅なし積層板にネガパターンのメッキレジストを生成し、無電解メッキで導体パターンを形成していくアディティブ法などが用いられている。

【0006】これらの回路パターン形成手法は、いずれも操作が煩雑な上、大量の処理廃液が生じることから先ずコスト面や環境面からの改良が求められていた。

【0007】これを解決すべく、導電性銀ペーストを用いて銅なし積層板に導体パターンを焼結形成することなどが行なわれている。

【0008】この導体パターンの焼結形成処理における、

- ・ペーストの平均粒径は0.1～20μm
- ・導体パターンの配線幅は50μm以上
- ・ペーストを焼き付ける温度は500℃以上である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】焼結形成する導体パターンをどこまで微細化できるかは導電ペーストに配合した金属粒子の大きさに依存している。そのため、従来の粒径程度の金属粒子を用いた導体パターンの焼結形成法では、ライン/スペースが50μm/50μmが限界であった。

【0010】また、金属微粒子（ナノ粒子：例えば100nm以下の平均粒径）自体は、その表面活性が高いために室温で粒子同士が溶け合い、数十個～数百個単位の凝集体を形成する性状を持つ。そのため、導電ペーストに配合する金属を微粒子化するだけでは導体パターンの微細な印刷には適さない。

【0011】また、この凝集性状のため、微細なビアホール内部には導電ペーストで焼結導電部を形成することができなかった。従来、焼結導電部を形成できるビアホールの最小直径は約100 μ mである。

【0012】そこで、本発明では、金属微粒子表面をそれに含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆して液体中に安定に分散したペースト組成物を用いることにより、多層配線板の回路パターンや、配線板表裏面間を結ぶ方向の導通用孔部の一層の微細化を図ることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明はこの課題を次のようにして解決する。

(1) 平均粒径が1~100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、250℃以下の温度で焼結することにより得られる回路パターンを、配線板表面部分に形成する。

(2) 平均粒径が1~100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、250℃以下の温度で焼結することにより得られる導電部を、配線板表裏面間を結ぶ方向の導通用孔部に形成する。

(3) 平均粒径が1~100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、配線板表面部分に回路パターンを描画し、配線板を250℃以下の温度で加熱することにより前記被覆層を除去して、この描画回路パターンの前記金属微粒子同士を焼結させる。

(4) 平均粒径が1~100nmである金属微粒子が、その表面を、当該金属微粒子に含まれる金属元素と配位可能な有機化合物で被覆されて、液体中に安定に分散したペースト組成物を、配線板表裏面間を結ぶ方向の導通用孔部に充填し、250℃以下の温度で加熱して前記被覆層を除去して、この導通用孔部の前記金属微粒子同士を焼結させる。

(6) 上記(1)乃至(4)の金属微粒子として、金、銀、銅、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテチウム、イリジウム、鉄、錳、亜鉛、コバルト、ニッケル、クロム、チタン、タンタル、タングステン、インジウム、ケイ素の中の少なくとも1種類の金属の微粒子、または2種類以上の金属からなる合金の微粒子を用いる。

【0014】本発明は、このように、金、銀、銅などの上記金属またはこれらの合金の微粒子(ナノ粒子)が有機溶媒中に安定に分散したペースト組成物、すなわち従来の微粒子のような上記凝集体が生じることのないペー

スト組成物を焼結させたかたちの、微細な回路パターンや、微細な上記導通用孔部内の導電部分を形成している。なお、当該微粒子は常温で安定している。

【0015】この金属微粒子からなるペーストを配線板上に描画し、また上記導通用孔部に充填するするには、インクジェットやスクリーン印刷、ディスペンサー、含浸、スピンコートなどの各種手法を用いればよい。

【0016】この金属微粒子が上述のように有機溶媒中などで安定な形で分散して存在するのは、その表面を当該金属元素と配位結合が可能な化合物(例えばアミン、アルコール、フェノール、チオールなどの分散剤)で被覆しているからである。

【0017】この配位結合可能な化合物はその後加熱時の化学反応で除去される。これにより、加熱前の金属微粒子の上記安定性と、加熱されて溶融した後の金属微粒子の密な焼結状態を確保している。

【0018】この金属微粒子からなるペーストは、平均粒径が例えば0.1~10nm程度であり、従来の銀ペーストに比べて平面や厚み方向の粒子が多い。そのため、これで微細パターンや超薄膜(例えば平均粒径が7nmで厚さ4 μ mの膜)を形成した場合も、その十分な導電性能を達成できる。なお、安定導通のためには粒子径の4倍以上の膜厚が必要である。ちなみに従来の薄膜は例えば平均粒径が3 μ mで厚さ20 μ mの膜である。

【0019】また、当該ペーストは粘度が低いので液体のように流動し、加熱処理によって初めて焼結が進行する。この低粘性のため、当該ペーストは微細な上記導通用孔部(ビアホール)にも充填可能である。

【0020】この微細回路パターンのライン/スペースは例えば25 μ m/25 μ mであり、また導電部分が形成可能な上記導通用孔部の直径は約50 μ m~1mmである。ペーストの焼結温度も従来のものに比べて低く例えば250℃以下である。

【0021】さらには、この安定状態の微粒子を従来の μ mオーダーの平均粒径の導電ペーストと併用しても効果的である。

【0022】例えば、従来の銀ペーストに本発明の銀微粒子を混ぜると、焼結後の大きな銀粒子の間に銀微粒子が入り込んで全体の接合状態が安定する。

【0023】また、銅ペーストを併用すると、銅の薄い酸化被膜による接触抵抗を改質して全体の接触抵抗を下げることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。もっぱら説明の便宜上、必要に応じ「平均粒径が7nmの銀ナノ粒子」を金属微粒子の一例として用い、そのペーストを「銀ナノペースト」と記すが、本発明は勿論この銀ナノ粒子に限定されるものではない。

【0025】図1は、銀ナノ粒子を、トルエン、キシレ

ン、テルビネオール、ミネラルスピリットなどの、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的高沸点な非極性溶剤や低極性溶剤の中に安定に分散させたペーストが焼結する際の変化の様子を概念的に示す説明図であり、(a)は印刷前のペースト状態、(b)は加熱時に分散剤が除去される状態、(c)は樹脂収縮および低溫焼結の状態をそれぞれ示している。

【0026】(a)の状態では、銀ナノ粒子1の表面が、銀元素と配位可能な有機物、例えば金属イオンに対して還元作用を持つ2-メチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、ジエチルメチルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミンなどのアミン化合物や、アルキルアミン類、エチレンジアミン、アルキルアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、アルキルチオール類、エタンジチオールなどの分散剤2で被覆されている。

【0027】この被覆作用により、銀ナノ粒子1のそれぞれは有機溶媒中に安定したかたちで分散する。

【0028】なお、3は有機バインダー（例えば熱硬化性フェノール樹脂）、4は分散剤2を取り込むための捕捉物質（例えば酸無水物、酸無水物誘導体）をそれぞれ示している。

【0029】(b)の状態では、捕捉物質4が銀ナノ粒子1の表面部分の分散剤2を取り込んでいる。なお、分散剤2は銀ナノ粒子1の表面部分から剥離する。

【0030】(c)の状態では、低溫焼結した銀ナノ粒子同士が熱硬化性樹脂の収縮力で接触し、導通している。

【0031】図2は、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（積み上げ式）を示す断面図30であり、その内容は次のようになっている。

(s11) コア基板11（エポキシ、ポリイミド、熱硬化性樹脂、アラミド不織布、ガラス布、ガラス不織布などからなる各種基板）を準備する。

(s12) エッチング処理により直径約50 μ m～1mmの第1のビアホール12を形成する。

(s13) 銀ナノペースト13でコア基板11の表面に回路パターンを描画するとともに、銀ナノペースト13をビアホール12に充填した上で、加熱処理する。このとき、ビアホール12の銀ナノペーストは熱硬化してその溶剤成分は飛散し、その金属成分がビアホール内周面に付着して、ビアホール12の全体がいわば「ちくわ状」になる。

(s14) 描画後のコア基板表面にフォトレジスト14を塗布してからエッチングすることにより、直径約50 μ m～1mmの第2のビアホール15を形成する。

(s15) 銀ナノペースト16を用いて、ステップ(s13)と同様の描画・充填・加熱処理を実行し、この銀ナノペースト16のパターン（ランド）と銀ナノペースト13の回路パターンとを接続する。

(s16) フォトレジスト17を用いて、ステップ(s14)と同様の塗布・エッチング処理を実行し、直径約50 μ m～1mmの第3のビアホール18を形成する。

(s17) 銀ナノペースト19を用いて、ステップ(s13)と同様の描画・充填・加熱処理を実行し、この銀ナノペースト19のパターン（ランド）と銀ナノペースト16のそれとを接続する。

【0032】図3は、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（両面印刷式）を示す説明図であり、その内容は次のようになっている。

(s21) コア基板21、21'（エポキシ、ポリイミド、熱硬化性樹脂、アラミド不織布、ガラス布、ガラス不織布などからなる各種基板）を準備する。

(s22) エッチング処理により直径約50 μ m～1mmのビアホール22を形成する。

(s23) 銀ナノペースト23、23'でコア基板21の両面に回路パターンを描画するとともに、銀ナノペースト23、23'をビアホール12に充填した上で、加熱処理する。このとき、ビアホール22の全体は上述のように「ちくわ状」になる。

(s31) プリブレグなどの接合体31を準備する。

(s32) エッチング処理により直径約50 μ m～1mmのビアホール32を形成して、当該ビアホールに従来の銀ペースト33を充填した上で、加熱処理する。このとき、ビアホール32の全体は上述のように「ちくわ状」になる。なお、従来の銀ペーストに代えて銀ナノペーストを用いてもよい。

(s41) ステップ(s21)～(s23)の処理後の基板21および21'の間に、ステップ(s31)、(s32)の処理後の接合体31を挟んだ形の、この三つの部材を導電性接着剤で接合する。これにより、基板21の回路パターンと基板21'のそれとが接続される。

【0033】図4は、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（ドリル穴あけ式）を示す説明図であり、その内容は次のようになっている。

(s51) コア基板41（エポキシ、ポリイミド、熱硬化性樹脂、アラミド不織布、ガラス布、ガラス不織布などからなる各種基板）を準備する。

(s52) コア基板41の両面に銀ナノペースト42を用いたスクリーン印刷、インクジェットなどにより回路パターンを描画する。

(s53) 描画後のコア基板41の両面に表面にフォトレジスト43を塗布してからエッチングすることにより、直径約50 μ m～1mmの第1のビアホール44を形成する。

(s54) ドリルで、この3層状態のコア基板41の両面間にまたがる直径約50 μ m～1mmの第2のビアホール45を形成する。

(s55) このビアホール形成後のコア基板41の両面に銀ナノペースト46回路パターンを描画するとともに、銀

ナノペースト46を各ビアホール44、45に充填した上で、加熱処理する。このとき、ビアホール44、45の全体はそれぞれ上述のように「ちくわ状」になる。この充填・加熱処理により、銀ナノペースト42の回路パターンと銀ナノペースト46のそれとが接続される。

【0034】なお、上述の各ビアホールの径を大きくして、銀ナノペーストの代わりに従来の導電ペーストを充填してもよい。

【0035】配線板に、平均粒子径7nmの銀ナノペーストをインクジェット印刷機により線幅25μmの回路パターンを描画し、これを180℃×30分の環境で加熱硬化させて所定の配線を形成したところ、その比抵抗は $4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0036】以下、本発明で用いる金属ナノペーストについて例示する。

【0037】(例1)市販されている銀の超微粒子分散液(商品名独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金(株))、具体的には、銀微粒子100質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン15質量部、有機溶剤として、タービネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を利用した。

【0038】導電性金属ペーストは、銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸)を6.8質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂(群衆化学(株)製、PL-2211)を5質量部添加した。

【0039】これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクで100μmのスルーホールを持つエポキシ基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさに両面に塗布し、その表面状態(凝集状態)を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。

【0040】別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈剤(トルエン)を加えて、その粘度をおよそ80Pa・sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン/スペース=25/25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

【0041】図5に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態(凝集状態)、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa・sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物;ドデシルアミンと、酸無水物;Me-HHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸)の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1/2分子の割合である。

【0042】(例2)市販されている銀の超微粒子分散液(商品名独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金(株))を利用し、含まれる銀微粒子100質量

部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン1質量部、有機溶剤として、タービネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

【0043】導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸)を0.45質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂(群衆化学(株)製、PL-2211)を5質量部添加した。

【0044】これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクで100μmのスルーホールを持つエポキシ基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさに両面に塗布し、その表面状態(凝集状態)を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。

【0045】別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈剤(トルエン)を加えて、その粘度をおよそ80Pa・sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン/スペース=25/25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

【0046】図5に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態(凝集状態)、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa・sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物;ドデシルアミンと、酸無水物;Me-HHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸)の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1/2分子の割合である。

【0047】(例3)市販されている銀の超微粒子分散液(商品名独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金(株))を利用し、含まれる銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン0.1質量部、有機溶剤として、タービネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

【0048】導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸)を0.045質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂(群衆化学(株)製、PL-2211)を5質量部添加した。

【0049】これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクで100μmのスルーホールを持つエポキシ基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさに両面に塗布し、その表面状態(凝集状態)を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。

【0050】別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈剤(トルエン)を加えて、その粘度をおよ

9
 そ80Pa・sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン/スペース=25/25 μ mを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

【0051】図5に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa・sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1/2分子の割合である。

【0052】（比較例1）市販されている銀の超微粒子分散液（商品名独立分散超微粒子パーフェクトシルバー真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとしてドデシルアミン0.05質量部、有機溶剤としてタービネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

【0053】導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を0.0225質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群衆化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。

【0054】これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクで100 μ mのスルーホールを持つエポキシ基板上に膜厚50 μ m、縦横10 \times 20mmの大きさに両面に塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150 $^{\circ}$ C \times 30分+210 $^{\circ}$ C \times 60分で硬化した。

【0055】別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa・sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン/スペース=25/25 μ mを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

【0056】図5に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa・sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1/2分子の割合であるが、アミン化合物；ドデシルアミンは、銀微粒子の表面に分子層のドデシルアミンが被覆するに要する量の1/2にしかならない量である。

【0057】（比較例2）市販されている銀の超微粒子分散液（商品名独立分散超微粒子パーフェクトシルバー

真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子を被覆しているアルキルアミン；ドデシルアミンを一旦除去し、再び有機溶剤として、タービネオール75質量部を含み、ドデシルアミンの被覆層のない平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液に調製した。

【0058】導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物のMe-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を加える。ただ、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群衆化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。

【0059】これを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクで100 μ mのスルーホールを持つエポキシ基板上に膜厚50 μ m、縦横10 \times 20mmの大きさに両面に塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150 $^{\circ}$ C \times 30分+210 $^{\circ}$ C \times 60分で硬化した。

【0060】別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa・sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン/スペース=25/25 μ mを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

【0061】図5に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa・sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。

【0062】図5に示される結果を対比させると、例1～3と比較例1、2の結果から、銀微粒子100質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が減少するにつれ、導電性金属ペーストを加熱・硬化した硬化物における比抵抗は、次第に上昇している。また、銀微粒子100質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が0.1質量部を下回り、銀微粒子表面を被覆するドデシルアミンの分子層に満たない範囲に到ると、急速に比抵抗の上昇が見出される。それと併せて、塗布されるペーストにおいて、室温においても、銀微粒子の凝集の発生が観測される。また、印刷性も、かかる凝集の発生に由来して、明らかに低下している。

【0063】前記の対比では、アミン化合物の被覆層を設けない参照とした比較例2は別として、残る例1～3と比較例1は、いずれも、銀微粒子表面を被覆するドデシルアミンの層を有するもの、銀微粒子100質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が減少し、均一な被覆に欠損が生じやすくなるにつれ、室温においても、含まれる銀微粒子の凝集が生じ、印刷性もその影響を受け、低下していくと判断される。

【0064】

【発明の効果】本発明は、このように、金、銀、銅などの金属またはこれらの合金の微粒子が液体中に安定に分

散したペースト組成物、すなわち従来の微粒子のような凝集体が生じることのないペースト組成物を焼結させているので、多層配線板の回路パターンや、配線板表面間を結ぶ方向の導通孔部の一層の微細化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の、銀ナノ粒子を、トルエン、キシレン、テルピネオール、ミネラルスピリットなどに安定に分散させたペーストが焼結する際の変化の様子を概念的に示す説明図であり、(a)は印刷前のペースト状態、(b)は加熱時に分散剤が除去される状態、(c)は樹脂収縮および低温焼結の状態を示している。

【図2】本発明の、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（積み上げ式）を示す断面図である。

【図3】本発明の、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（両面印刷式）を示す断面図である。

【図4】本発明の、銀ナノペーストを用いたビルドアップ配線板の製造プロセス（ドリル穴あけ式）を示す断面図である。

【図5】本発明の、銀ナノペーストの特性を示す説明図である。

【符号の説明】

1：銀ナノ粒子

2：分散剤

3：有機バインダー

4：捕捉物質

11：コア基板

12：第1のビアホール

13：銀ナノペースト

14：フォトレジスト

15：第2のビアホール

16：銀ナノペースト

17：フォトレジスト

18：第3のビアホール

19：銀ナノペースト

21、21'：コア基板

22：ビアホール22

23、23'：銀ナノペースト

31：プリプレグなどの接合体

32：ビアホール

33：従来の銀ペースト

41：コア基板

42：銀ナノペースト

43：フォトレジスト

44：第1のビアホール

45：第2のビアホール

46：銀ナノペースト

【図5】

銀ナノペーストの特性

	ドゲツ/77℃	ドゲツ/77℃	25℃/77℃	10-18IPA	比抵抗 (1×10 ⁻⁴ Ω・cm)	凝集/ 印刷性
例1	15	0	0	6.8	1.3	O/O
例2	1	0	0	0.45	2.1	O/O
例3	0.1	0	0	0.045	2.7	O/O
比較例1	0.05	0	0	0.0225	125	△/△
比較例2	0	0	0	0	300	×/××

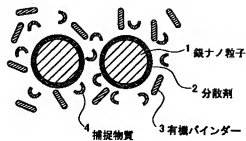
凝集
○：均一分散
△：一部凝集
×：完全に凝集

印刷

○：印刷、印刷性ともに良好
△：エッジが3〜4μmのうねり
×：一部欠陥パターン
××：印刷せず

【図1】

(a) 印刷前(加熱前)



(b) 加熱時

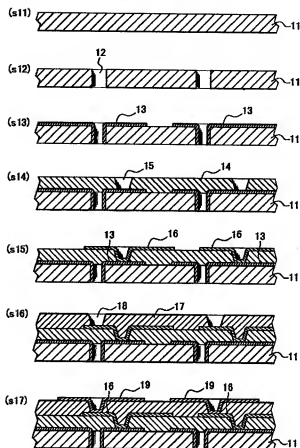


(c) 樹脂収縮および低温焼結状態



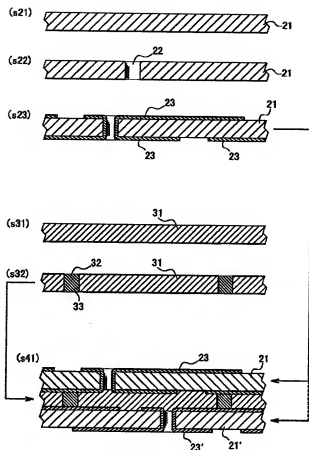
【図2】

ビルドアップ配線版の製造プロセス(横み上げ式)



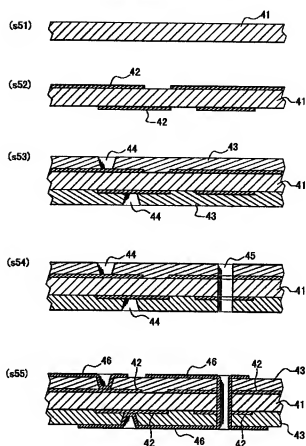
【図 3】

ビルドアップ配線板の製造プロセス(両面印刷式)



【図 4】

ビルドアップ配線板の製造プロセス(ドリル穴あけ式)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

5/14

5/14

Z

H05K 1/09

H05K 1/09

B

(72) 発明者 松葉 頼重

茨城県つくば市東光台五丁目 9 番の 3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 畑 意明

茨城県つくば市東光台五丁目 9 番の 3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 4E351 AA01 AA03 BB01 BB31 CC11
DD04 DD05 DD06 DD08 DD10
DD11 DD12 DD14 DD17 DD19
DD20 DD21 DD52 EE25 GG20
4K018 BA01 BA03 BA04 BA09 BA13
BB05 BC29 GA04 KA33
5E346 AA02 AA12 AA15 AA32 AA43
CC08 CC31 CC32 CC36 CC37
CC38 CC39 DD03 DD34 EE32
EE35 FF01 FF18 GG02 GG15
GG19 GG22 HH26
5G301 DA03 DA05 DA06 DA07 DA10
DA11 DA12 DA13 DA14 DA15
DA55 DA60 DD01
5G307 FB02 FC10